# مجله علوم و صنایع غذایی ایران

سایت مجله: <u>www.fsct.modares.ac.ir</u>



مقاله علم<u>ى پژو</u>هشى

بررسی ویژگی های سلولز استخراجی از پوست چوبی گردو با استفاده از پیش تیمار پلاسمای

غيرحرارتي

انسیه سادات اناری'، نفیسه سلطانیزاده<sup>۲\*</sup>

۱- کارشناس ارشد، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران. ۲-دانشیار گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران.

چکیدہ	اطلاعات مقاله
مطالعه حاضر، با هدف استخراج سلولز از پوست چوبی گردو با استفاده از پیش تیمار پلاسمای سد دی الکتریک و بررسی ویژگیهای آن انجام شد. بدین منظور پوست چوبی گردو در سه مرحله در معرض بلاسمای سار دی الکتریک در ده ماتان ۱۸ م ۲۰ کیلمه ای به مدین ۱۰ دقیقه	تاریخ های مقاله : تاریخ دریافت: ۱٤۰۱ / ۱٤۰۱
مرحمه در سرعی پرسمای سد دی،معریک در دو وسر ۲۰ و ۲۰ میلوون به سال ۲۰ دیمه قرار گرفت. در مرحله اول، این فرآیند قبل از تیمار قلیایی با سدیم هیدروکسید، در مرحله دوم قبل از تیمار رنگبری با سدیم کلریت و در نهایت این پیش تیمار هم قبل از تیمار قلیایی و هم قبل از رزگاری باعمال شد. آنهمانهای بازده استخراص طفیرینچ مادهان قیمنته با	تاریخ پذیرش: ۱٤۰۱/۱۲/۲٤
بین از رویجبوی اعتمان سند. ازمون یکی بارده استگرام. میکورم. میکورم و تومونیدین فوریه(FTIR)، ساختار بلوری(XRD)، ویژگیهای حرارتی(TGA)، ریزساختار نمونهها(FE-SEM)و بررسی قطر الیاف انجام شد. بر اساس نتایج، بازده استخراج سلولز	<b>کلمات کلیدی:</b> پلاسمای سد دیالکتریک،
نحت تاثیر ولتاژ اعمال شده قرار گرفت (۹۰/۰۵) و به دلیل تاثیر پلاسما در شکست پیوندها بازده کاهش یافت. طیفسنج مادون قرمز حذف پیکهای مربوط به ناخالصیها و خلوص فیبرهای سلولز استخراجی را تایید کرد. نتایج، عدم تغییر ساختار بلوری سلولز را نشان داد اما	سلولز، پوست گردو، ویژگیهای ساختاری.
کاهش شاخص بلورینگی رخ داد. اثر پلاسما در وزنسنج حرارتی نمونهها در دماهای زیر ۱۰۰ درجه سلسیوس مشاهده شد و بعد از دمای شروع تخریب رفتار فیبرهای تیمار شده و نشده تا تحدیه حرابت زمان تفادت قابل ملاحظهای نداشت در تصامی مکرمی الکترون	DOI: 10 22034/ESCT 20 134 17
نجریه حرارتی تهایی تفاوت قابل مرحصهای نداست. در عماویر سیروستوپ استروس نمونههای تیمار شده با پلاسما در ابتدا تورم و ناهمواری در سطح مشاهده شد که در ولتاژهای بالاتر سبب شکست بیشتر اتصالات شده و نانوفیبرهایی با قطر ۸۰ نانومتر به وجود آمدند. به	DOR: 20.1001.1.20088787.1402.20.134.2.6
طور کلی نتایج نشان داد اعمال پلاسما با ولتاژ ۲۰ کیلوولت در هر دو مرحله قبل از تیمار قلیایی و قبل از رنگبری، تیمار مناسب تری برای استخراج سلولز و تولید نانوالیاف سلولزی است.	* مسئول مكاتبات: soltanizadeh@iut.ac.ir

#### ۱- مقدمه

سلولز فراوانترین بیوپلیمر طبیعیدر ساختار فیبرهای لیگنوسلولزی است. ساختار شیمیایی سلولز در سال ۱۹۲۰ توسط هرمان اشتودینگر مشخص شد. این کربوهیدرات خطی از واحدهای تكرار شونده D-گلوكوييرانوز با اتصالات گليكوزيدي (β (۱→٤) تشکیل شده است. در هر واحد تکپار در زنجیره سلولز، سه اتم کربن (C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>) به گروههای هیدروکسیل متصل شدهاند. توانایی این گروههای هیدروکسیل در برقراری پیوندهای هیدروژنی نقش مهمی در کنترل خواص فیزیکوشیمیایی وتشکیل ریزساختار سلولز ايفا ميكند. مقدار و خصوصيات سلولز استخراج شده، به فرآیند استخراج، منشاء و طول عمر منبع طبیعی بستگی دارد [۱]. تا کنون سلولز از ضایعات لیگنوسلولزی مختلف مانندپوست لوبیای سويا[٢]، پوست بادام زميني[٣]، كاه برنج [٤]، باگاس نيشكر [٥]، ذرت شیرین [٦] و سایر باقیمانده های کشاورزیاستخراج شده است[۷].روش های مختلفی برایاستخراج سلولز از توده های زیستی وجود دارد که این روشها عبارت ازتیمارهای شیمیایی شامل استفاده از اسید و قلیا [۸]، تیمارهای فیزیکی شامل انفجار بخار، فراصوت [۹] و اکستروژن [۲]، تیمار بیولوژیکی شامل آبکافت آنزیمی [۱۰] و فرآیندهای ترکیبی شامل تیمار اسید–آنزیم [٦] و تيمار پرتوتابی-أنزيمی [٥] است. از أنجایی که ساختار مواد لیگنوسلولزی پیچیده است و روشهای مرسوم مورد استفاده معمولاآلاینده هستند و انرژی زیادی مصرف میکنند، بنابراین لازم است که این روشها با روشهای دوستدار محیط زیست، جایگزین شوند.یکی از روش،هایی که امروزه به عنوان روش دوستدار محيط زيست مورد توجه قرار گرفته است، روش پلاسماي غيرحرارتي ميباشد.

پلاسما به عنوان حالت چهارم ماده شناخته می شودو از نظر الکتریکی تقریباً خنثی است و از یونها، الکترونهای آزاد، فوتونهای فرابنفش، رادیکالها، اتمها و مولکولها در سطح پایه یا تهیج شده تشکیل شده

است [۱۲،۱۱]. زمانی که انرژی به گازهای طبیعی خنثیانتقال پیدا میکند، بخشی از اجزای گاز برای تشکیل پلاسما به ذرات باردار تبديل مىشوند. اين انرژى شامل انرژى الكتريكى، حرارتى، نورى (نور فرابنفش)، پرتوهای رادیواکتیو (پرتوهای گاما) و تابش الكترومغناطيسي ميباشد. پلاسماي توليد شده توسط ميدانهاي الكتريكي و الكترومغناطيسي معمولاً تخليه الكتريكي ناميده ميشود [۱۳،۱۱]. منشا تولید تخلیه الکتریکی بستگی به ساختار تجهیزات دارد و شامل انواع گوناگون میباشد. پلاسمای تخلیه سد دیالکتریک یکی از تجهیزات تولید پلاسمای غیرحرارتی فشار اتمسفری است که شامل دو الکترود فلزی از جنس آلومینیوم، برنج و یا مس است که به صورت مسطح و موازی قرار دارند و حداقل یکی از این الکترودها توسط یک لایه دیالکتریک مانند سرامیک، کوارتز، بسپار و یا شیشه پوشانده شده است. لایه دیالکتریک به عنوان یک پايداركننده از هر گونه جابهجايي قوس جلوگيري ميكند. همين امر سبب شده است که تخلیه سد دیالکتریک یکی از روشهای تخلیه ايمن باشد [١٤،١٢].

از پلاسما تاکنون برای اصلاح سلولز و یا تجزیه ترکیبات همراه با سلولز استفاده شده است. کوراً و همکاران (۲۰۱٤) اثر پلاسمای فشار اتمسفری اکسیژن را بر بازده تجزیه لیگنین در باگاس نیشکربررسی کردند. نتایج نشان دادند که پس از اعمال تیمار پلاسما،بازده لیگنینزدایی به میزان ۵ درصد بهبود یافت و همی سلولز نیز به میزان کمی حذف شد. در نمونههای با ابعاد کمتر از ۱ میلیمتر، میزان کمی تخریب در ساختار سلولز نیز مشاهده شد [۱۵]. در مطالعهای دیگر اثر تیمار پلاسمای فشار اتمسفریبر آبکافت آنزیمی ذرات لیگنوسلولزی کاه گندم به مونوساکاریدهای تشکیل دهنده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که آبکافت کربوهیدراتها به گلوکز و زایلوز در کاه گندم پیش تیمار شده به میزان قابل توجهی افزایش یافت. همچنین میزان لیگنین در نمونههای تیمار شده با پلاسما کاهش یافت

<sup>1.</sup> Hermann Staudinger

<sup>[</sup> Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-05-13 ]

استفاده نشده است. بنابراین در این تحقیق،پوست گردو به عنوان ماده اولیه لیگنوسلولزیانتخاب گردید تا با استفاده از ویژگیهای خاص پلاسمای سرد، از این روش به عنوان پیش تیمار برای استخراج سلولز استفاده شود و در عین حال تاثیر این تیمار بر ویژگیهای سلولز استخراجی مورد بررسی قرار گیرد.

۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد

پوست گردو از باغهای کردستان جمع آوری گردید. سدیم هیدروکسید (دکتر مجللی،ایران)، سدیم کلریت (سامچون، کره)و دیاتیل اتر (پارس، ایران) خریداری شدند. سایر مواد شیمیایی به کار رفته در این مطالعه از شرکت مرک آلمانتهیه گردید.

### ۲-۲-استخراج الياف سلولز

ابتدا پوست چوبی گردوبا استفاده از آسیاب چکشی مدل sk1 (Retsch، آلمان) خرد شده و با استفاده از الک با مش ۱۲۰ به منظور دستیابی به ذرات یودرییکنواخت،الک شد. سیس چربیبودر به دست آمده توسط روش سوکسله و با کمک حلال دیاتیل اتر حذف گردید.برای به دست آوردن نمونه شاهد، نمونه چربیزدایی شده با نسبت فیبر به محلول ۱: ۵۰ با محلول سدیم هیدروکسید ۱ مولار به منظور حذف همی سلولز در حمام آب همزندار ۸۵ درجه سلسیوس به مدت ٤ ساعت حرارت داده شد. سپس محلول با استفاده از کاغذ صافی صاف شد و با آب مقطر تا زمانی که آب خروجی از صافی بیرنگ و خنثی شود، شسته شد. این فرآیند ٥ مرتبه تكرار شد. مواد به دست آمده از این مرحله برای حذف لیگنین و رنگبری با محلول سدیم کلریت ۱۸ درصد (وزنی/حجمی) که pH آن با اسید استیک به ٤ رسید، در حمام آب همزندار ۷۵ درجه سلسیوس به مدت ٤ ساعت مخلوط گردید. سپس محلول با استفاده از کاغذ صافی، صاف شد و تا بیرنگ شدن و خنثی شدن آب خروجی، شستشو با آب

مقطر ادامه یافت. الیاف به دست آمده از این مرحلهجهت خشک شدن در آون هوای متحرک با دمای ۸۰ درجه قرار داده شد [۱۷]. به منظور اعمال پیش تیمار پلاسمای سرد از دستگاه پلاسمای سد دیالکتریک فشار اتمسفری (کاوش یاران فن پویا، ایران) استفاده شد. میزان ۲ گرم از نمونه در پتری شیشه ایریخته شد.الکترود بالایی تا مماس شدن با درب پتری پایین آورده شد که در این حالت فاصله دو الکترود از یکدیگر ۱ سانتی متر بود. پیش تیمار پلاسما در سه مرحله و در دو ولتاژ ۱۸ و ۲۰ کیلوولت به مدت ۱۰ دقیقه مطابق با جدول ۱ طی فرآیند استخراج سلولز به کار برده شد. (۱) محاسبه شد سلولز با استفاده از روش وزن منجی و طبق معادله (۱) محاسبه شد [۱۷].

معادله (۱)

۱۰۰ ×وزن اولیه ماده / وزن سلولز استخراج شده = (٪) بازده به منظور شناسایی گروههای عاملی و بررسی تغییرات در ساختار شیمیایی نمونهها، از طیفسنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل Tensor 27 (شرکت Brucker، آمریکا) در محدوده طول موج <sup>1-</sup>E۰۰۰۲ استفاده شد [۱۷]. بلورینگی<sup>۳</sup> نمونهها با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس<sup>3</sup> (فیلیپس، هلند) تعیین شد. بدین منظورشاخص بلورینگی<sup>6</sup>با استفاده از روش تجربی سگال<sup>7</sup> و همکاران (۱۹۵۹)

مشخص گردید (معادله ۲).

معادله (۲) CrI% =I<sub>max</sub> - I<sub>min</sub> /I<sub>max</sub> × 100 (۲) شاخص %CrIکنشاندهنده میزان کل بلورینگی سلولز، Imin-داقل شدت اندازهگیری شده در محدوده زاویه °22-°16=26 20=22 شدت اندازهگیری شده در محدوده زاویه -22=20 Imax معادله شرر<sup>۷</sup> استفاده گردید.

<sup>2.</sup> Fourier transform infrared spectroscopy

<sup>3.</sup> Crystallinity

<sup>4.</sup> X-ray diffractometer

<sup>5.</sup> Crystalline index

<sup>6.</sup> Segal

<sup>7.</sup> Scherrer

 $L = K \lambda / \beta \cos \theta$  (7) معادله (7)

در این معادله L متوسط اندازه بلور در واحد نانومتر، K ثابت شرر و برابر ۲۰/۹٤، λ طول موج اشعه و برابر ۱۵٤/۰ نانومتر، β عرض در نصف ارتفاع پیک<sup>^</sup> بر حسب رادیان و θ زاویه پراش برگ<sup>6</sup>می.باشد [۵].

به منظور بررسی پایداری حرارتی نمونهها، از وزنسنج حرارتی (TGA)<sup>۱۰</sup>(TGA)، آلمان) تحت اتمسفر گاز نیتروژن از دمای اتاق تا ۲۰۰ درجه سلسیوس با نرخ تغییرات دمایی ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه استفاده شد و کاهش وزن نمونهها به عنوان تابعی از دما رسم گردید [۱۸].

به منظور مشاهده ریزساختار نمونهها و ارزیابی اندازه ذرات از میکروسکوپ الکترونی رویشی نشر میدانی (-FE (SEM)''(SEM، آمریکا) استفاده گردید [۱۹]. تصاویر در بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ بررسی شدند. همچنین میانگین قطر الیاف با اندازهگیری قطر ۱۲ فیبر مختلف و با استفاده از نرم افزار ImageJ به دست آمد.

### ۲-۳- تجزیه و تحلیل آماری

آنالیز آماری نتایج به دست آمده با استفاده از آزمون حداقل تفاوت معنی دار در قالب طرح کاملا تصادفی انجام گرفت. کلیه آزمونها در حداقل سه تکرار انجام شد و نتایج با استفاده از نرم افزار SAS درسطح اطمینان ۹۵ درصد ارزیابیگردید.

# ۳– نتایج و بحث

### ۳–۱– بازده استخراج سلولز

نتایج تاثیر پلاسما بر بازده استخراج سلولز در جدول ۲ نشان داده شده است. همانگونه که میتوان مشاهده نمود، بازده استخراج سلولزتحت تاثیر ولتاژ اعمال شده قرار گرفت (۰/۰۰ <p).

حداکثر بازده در نمونه شاهد مشاهده شد و با اعمال تیمار پلاسما، بازده کاهش یافت به طوری کهحداقل بازده با اختلاف ٤ درصد از نمونه شاهد در نمونه ی تیمار شده با پلاسما در ولتاژ ۲۰ کیلوولت قبل از فرآیندهای تیمار قلیایی و رنگ بری مشاهده شد. این امر می تواند به دلیل تخریب بسیار زیاد سطح فیبرهای سلولزی باشد (شکل ٤).

همچنین مطابق با نتایج حاصل از طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه، کاهش شدت بازده در این نمونه می تواند به دلیل تجزیه رشته های سلولز باشد که هم در حلقه های گلوکزی و هم در اتصالات گلیکوزیدی اتفاق افتاده است. به نظر می رسد به دلیل اثرات شیمیایی و مکانیکی حاصل از اعمال پلاسما، رشته های سلولز در بعضی نقاط به واحدهای مونومری خود شکسته و در تیمارهای مختلف شیمیایی و طی مراحل شست و شو حذف شده باشند. این نتایج تاییدی بر نتایج حاصل از مطالعه شاغاله و ممکاران (۲۰۱۹) بود که ضعیف شدن قدرت اتصالات در ساختار فیبرهای لیگنوسلولزی ساقه گندم و افزایش حلالیت کربوهیدرات ها را به دلیل تیمارهای شدید پلاسما گزارش کردند

همچنین در مطالعه سئوزا و همکاران (۲۰۱٤) اثر پیش تیمار پلاسمای سرد فشار اتمسفری بر ترکیبات لیگنوسلولزی باگاس نیشکر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنها نشان داد که در فیبرهای با ابعاد کمتر از ۱ میلیمتر به دلیل تاثیر بیشتر تیمار پلاسما و اوزن بر فیبرها،محتوای سلولز فیبرها کاهش یافت[۱۵]. به طور کلی نتایج نشان داد استفاده از تیمار پلاسما قبل از فرآیند تیمار قلیایی، حداقل تاثیر بر بازده را داشت که میتواند به دلیل حضور مقادیر بیشتر ناخالصیها و صرف انرژی پلاسما در شکستن پیوند ناخالصیهابا سلولز باشد.

<sup>8.</sup> Full width half maximum

<sup>9.</sup> Bragg reflection angle

<sup>10.</sup> Thermogravimetric analysis

<sup>11.</sup> Field emission scanning electron microscope

Applying DBD cold plasma pretreatment			Sample	
Plasma treatment	Time (min)	me (min) Voltage (kV)		
-	-	-	Control	1
Before alkaline treatment	10	18	A18	2
Before bleaching treatment	10	18	B18	3
Before alkaline and bleaching treatment	10	18	AB18	4
Before alkaline treatment	10	20	A20	5
Before bleaching treatment	10	20	B20	6
Before alkaline and bleaching treatment	10	20	AB20	7

Fable 1	Pre-treatment	t conditions	applied to	o extract	cellulose	from	walnut shel	1
---------	---------------	--------------	------------	-----------	-----------	------	-------------	---

Table 2 Cellulose extraction efficiency		
Efficiency (%)	Sample	
$26.08 \pm 0.31^{\text{A}}$	Control	
$25.91 \pm 0.31^{\text{A}}$	A18	
$23.58 \pm 0.42^{\circ}$	B18	
$22.58 \pm 0.51^{D}$	AB18	
$24.58 \pm 0.31^{B}$	A20	
$23.41 \pm 0.42^{\circ}$	B20	
$22.08 \pm 0.31^{D}$	AB20	

Various letters in each column show significant differences among mean values (p<0.05). A18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, A20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment, AB20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment.

۳–۲– طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه

منحنیهای حاصل از طیفسنجیمادون قرمز نمونههادر شکل ۱ نشان داده شده است. باند عبوری در محدوده عدد موج <sup>-</sup>cm



Fig 1 FTIR spectra of Control, A18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, A20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment, and WS: walnut shell.

باند موجود در عدد موج ۲۸۵۰cm<sup>-1</sup> نشان دهنده ارتعاش کششی متقارن C-H است. حضور آب توسط باند قرار گرفته در محدوده <sup>1-</sup>۱۹۳۹cm شناسایی می شود که مربوط به ارتعاش خمشی گروههایO-H سلولز نیز می باشد[۲۰]. باند عبوری در ناحیه <sup>1</sup> ۱٤۲۹cm در منحنی طیفسنجی مربوط به ارتعاش خمشیCH2متقارن در کربن ۲ (C6) است که این باند به عنوان باند بلورينگی شناخته می شود. همچنين ارتعاشات خمشی C-H درون صفحه سبب ایجاد باند در محدوده <sup>1-</sup>۱۳۷۵cm می شود [٥]. باند مشاهده شده در ناحیه ''۱۱۲۱cm مربوط به ارتعاش کششی متقارن گروههای عاملیC-O و C-C است و باند موجود در ناحیه <sup>1-</sup> ۱۱۱۰ در اثر کشش متقارن C-O-C ایجاد میشود [۲۱]. باندهای جذبی موجود در <sup>۱</sup>-۱۰۳۰–۱۰۲۰ و ۲-۲ منیز به ترتیب نشانگر ارتعاش کششیC-O در حلقه ۲-۵ پیرانوز و ارتعاش خمشی اتصالات β-گلیکوزیدی در ساختار مولکول سلولز میباشند [۲۲]. در منحنی پوست گردو تیمار نشده باند موجود در<sup>1-</sup>۱۷۳۹cm مربوط به ارتعاش کششی گروههایC=O کربونیل است و نشان دهنده آلدئید، کتون یا اسیدهای کربوکسیلیک در همی سلولز می باشد. باند دیده شده در ناحیه <sup>۱</sup>-۱۲٤٥cm نشان دهنده ارتعاش کششی باند C-O در حلقه بنزن مولكول هاى ليگنين و زايلان همي سلولز است [٢٣،٥]. باند<sup>1</sup>-۱۰۱۲cm نیز مربوط به ارتعاش کششی حلقه آروماتیک C=C در لیگنین میباشد [۲٤]. حذف این سه باند در منحنیهای مربوط به نمونه شاهد و نمونههای تیمار شده با پلاسما تایید کننده حذف موثر همی سلولز و لیگنین در طول تیمارها و تولید نمونههای سلولزی عاری از ناخالصی میباشد. حذف پیکهای مربوط به گروههایعاملی لیگنین و همیسلولز مطابق با نتایج مطالعه هريني و همكاران (۲۰۲۰) بود [۳۰].

جابهجاییباند<sup>1-</sup> ۲۹۰۰ سه عدد موجهای بالاتر مربوط به ارتعاش کششی گروههایC-H است و کاهش شدید در شدت این باند میتواند حضور سلولز غیر بلوری را در نمونهها تایید کند که مطابق با نتایج حاصل از مطالعه سلولز غیربلوری توسط سیولاکو و همکاران (۲۰۱۱) بود [۲۵]. در نمونههای تیمار شده با پلاسمای سرد در ولتاژ ۲۰ کیلوولت و نمونه تیمار شده قبل از مرحله قلیایی و رنگبری در ولتاژ ۱۸ کیلوولت در ناحیه <sup>1-</sup>۲۸۰۰cm نوار جدید ایجاد شد که این نوار را نمیتوان در طیف مادون قرمز نمونه سلولز تیمار نشده و تیمار شده با شدت کمتر از ۱۸ کیلوولت مشاهده

کرد. این باند مربوط به گروههای-CH3- میباشد [۲٦] و مشاهده آن پس از اعمال تیمار ۲۰ کیلوولت و تیمار شدیدتر ۱۸ کیلوولت پلاسمای سد دی الکتریک ممکن است به علت تجزیه سلولز و در نهایت تولید گروههای-CH3-باشد. کاهش شدت بازده سلولز در این تیمارها (جدول ۲) نیز میتواند به دلیل تجزیه رشتههای سلولز باشد.

### ۳-۳- بررسی ساختاربلوری

تمام نمونهها در زوایای <del>Q</del>Q برابر ۱۹/۶۹ و ۲۲/۲۱ و ۳٤/۶۷ که نشان دهنده ساختار بلوری سلولز نوع I میباشد، پیک نشان دادند (شکل ۲). نتایج نشان میدهد ساختار بلوری سلولز در تمام نمونهها حفظ شد و تغییری در زوایای پیکها اتفاق نیفتاد. بنابراین میتوان گفت تیمارهای شیمیایی و تیمار پلاسمای سرد استحکام و همبستگیبلور سلولز اولیه را تغییر ندادند، با این حال شاخص بلورینگی در نمونهها تغییر کرد.

تمام نمونهها شاخص بلورینگی و اندازه بلور بیشتر از پوست گردو خام را نشان دادند (جدول ۳) که در نتیجه حذف قسمتهای غیربلوری (لیگنین و همی سلولز) از آنها و افزایش در محتوای سلولزی این نمونهها می باشد [۲۷]. این مشاهدات با نتایج حاصل از اسپکتروسکوپی مادون قرمز تبدیل فوریه مطابق بود.

بعد از تیمار نمونه ابا پلاسمایسرد، شاخص بلورینگی و همچنین اندازه بلورها به طور جزییکاهش یافت. این کاهش بعد از تیمار پلاسمای سرد به علت تخریب نواحیبلوریدر نتیجه رادیکالهای ایجاد شده در طول تیمار و یا تجزیه شدن به علت ساز و کار خراش و شکست توسط گونه های واکنشگرپلاسما می باشد. چنانچه گائولی و همکاران (۲۰۱۵) گزارش کردند که رادیکالهای هیدروکسیل می توانند به طور موثر باندهای هیدروژنی و ساختار بلوری سلولز را بشکنند [۲۸]. در مطالعهای که ونسته و همکاران دادند، بیان کردند که اوزن ایجاد شده توسط پلاسما در مقادیر کم، شاخص بلورینگی سلولز را تغییر نمی دهد اما با افزایش شدت شده و سبب بی شکل شدن سلولز می شود که این تغییر بلورینگی بعد از فرآیند شستن و خشک کردن به دلیل بلور شدن مجدد جزیی، قابل برگشت است [۲۹].



Fig 2 X-ray diffractograms of Control, A18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB18: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment, AB20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, AB20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, and WS: walnut shell.

 Table 3 Percentage of crystallization and crystal size of walnut shell and cellulose extracted by plasma treatment

	lica	uncint	
CrI (%)	L (°n)	β	Sample
34.9	1.14	7.36	WS
59.8	2.63	3.20	Control
53.1	2.52	3.35	A18
51.6	2.58	3.26	B18
53.8	2.57	3.28	AB18
54.1	2.51	3.35	A20
53.1	2.59	3.25	B20
55.7	2.58	3.26	AB20

A18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, A20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment, B20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, B20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, B20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, B20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, B20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, B20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, B20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, B20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, and WS: walnut shell.

تفاضلی (DTG)<sup>۱۲</sup> دیده میشود (شکل B<sup>m</sup>). همچنین مشاهده این قله در منحنیهایDTG با نتایج حضور آب جذب شده در نوار ناحیه <sup>1-</sup>DT ۱۶۵۱ منحنیFTIR مطابق است. در محدوده ۱۹۰۰–۳۰ درجه سلسیوس که مربوط به از دست دادن رطوبت است، تفاوت مشاهده شده در نمونه تیمار نشده با پلاسما و نمونه تیمار شده به احتمال زیاد مربوط به اکسیژن آزاد و باندهای هیدروژنی ضعیف در فیبرهای تیمار شده با پلاسماست که نسبت به سلولز تیمار نشده سریع تر واکنش میدهند [۲۰].

۲-٤- ارزیابی ویژگی های حرارتی

در مقایسه منحنیهای وزنسنجی حرارتی (شکل ۳)، سه مرحله تخریب در حین تجزیه نمونههای سلولزی مشاهده شد. کاهش وزن ابتدایی برای تمام نمونهها در کمتر از ۱۵۰ درجه سلسیوس مشاهده شد. این کاهش وزن ابتدایی مربوط به تبخیر رطوبت ناشی از آب جذب شده در نمونههاست [۳۰]. این مرحله به صورت یک قله کوچک در سمت چپ منحنی وزنسنج حرارتی

<sup>12.</sup> Differential thermogravimetric



Fig 3 (A) TGA and (B) DTG of Control, A18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, A20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment, AB20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, AB20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, AB20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, and WS: walnut shell

[۳۵]. چنانچه در منحنی هایDTG (شکل ۳B) مشاهده می شود، در نمونه های استخراجیتخریب تنها در یک مرحله تقریبا از دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس تا ۳۷۰ درجه سلسیوس اتفاق افتاد و حداکثر کاهش وزن در دمای ۳۳۵ درجه مشاهده شد.این محدوده دمایی در محدوده دمایی تخریب گزارش شده مربوط به تخریب سلولز است که در سایر مطالعات نیز گزارش شده است [۳۵].

۳–٥– بررسی ریز ساختار سلولز استخراجی

تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی به منظور درک بهتر اثر تیمار پلاسما بر نمونهها در شکل ٤ با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ نشان داده شدهاند. همانطور که در شکل مشاهده میشود، پوست چوبی گردو ساختار به هم فشرده و تودهای نشان میدهد که نشاندهنده دستههای فیبری همراه با ترکیبات غیر فیبری (همی سلولز و لیگنین) و مومها و سایر ترکیبات محافظ در مواد لیگنوسلولزی است که لایه بیرونی ضخیم تشکیل میدهند [۳۷،

براساس شکل ٤، فیبرهای سلولزی قبل از قرار گرفتن تحت تاثیر پلاسمای سرد به خوبی از ساختار به هم فشرده پوست گردو جدا شدند و سطح این فیبرهای سلولزیپس از حذف ناخالصیها، ساختاری صاف و بدون ناهمواری نشان میدهند. بعد از تیمار پلاسما ابتدا نمونهها متورم شدند، سپس سوراخهایی در سطح فیبرها ایجاد شد و در قسمتهایی از فیبر ناهمواریهایی ایجاد کاهش وزن اصلی در نمونهها در محدوده دمایی ۲۵۰ تا ۳۷۰ درجه سلسیوس اتفاق افتاد. در این مرحله دکربوکسیلاسیون، دپلیمریزاسیون و تخریب واحدهای سلولزی همراه با تشکیل زغال اتفاق میافتد [۳۱]. همانطور که مشاهده میشود بعد از دمای شروع تخریب در این مرحله (Tonset)، رفتار فیبرهای تیمار شده و نشده تا تجزیه حرارتی نهایی تفاوت قابل ملاحظهای نداشت زیرا قسمت تحت تاثیر پلاسما که شامل اکسیژن آزاد موجود در سطح فیبرهاست سریعتر از ساختار سلولز واکنش داده بنابراین رفتار تخریب حرارتی بالاتر از دمایTonset غیر قابل تغییر باقی میماند [۲۰].

تخریب حرارتی نمونه ها بعد از ٤٠٠ درجه سلسیوس با شیب اندکی ادامه یافت و تنها اندکی تجزیه حرارتی بعد از این درجه حرارت مشاهده شد که میتواند به دلیل کربونیزاسیون بیشتر زنجیره های پلی ساکاریدی تولید شده توسط شکست باندهای-C H و C-C و شکست زغال باقی مانده به ترکیبات گازی با وزن مولکولیکم باشد [۳۲،۳۰]. این مرحله در نمونه سلولز شاهد سریع تر ازسایر نمونه ها پیشرفت که به نظر می رسد مربوط به باقیمانده ناخالصی هایی مانند همی سلولز و لیگنین در این نمونه نسبت به سایر نمونه ها باشد [۳۳]. رفتار حرارتی همی سلولز، سلولز و لیگنین در مطالعات بررسی شد و بیان شد که تخریب حرارتی همی سلولز، سلولز و لیگنین به ترتیب در محدوده دمایی

کرد و تعداد این سوراخها با افزایش ولتاژ پلاسما از ۱۸ کیلوولت به ۲۰ کیلوولت و افزایش تعداد دفعات تیمار با پلاسما افزایش یافت. این کندهکاریهای شیمیایی به دلیل برخورد گونههای واکنشگر ایجاد شده در پلاسما است که سبب شکست بیشتر پیوندهای هیدروژنی درون ساختار الیاف سلولزی و تخریب ساختار سلولز و همچنین باعث حذف بیشتر ناخالصیها میشود [۳۸، ۳۸]. نمونه تیمار شده با پلاسمای ۱۸ کیلوولت قبل از مرحله تیمار قلیایی تغییرات شدیدی نسبت به نمونه شاهد نداشت و تنها مقداری متورم شدن فیبر و ناهمواری در سطح فیبرها دیده میشود.

مطابق با جدول ٤ میانگین قطر فیبرها تحت تاثیر تیمار اعمال شده قرار گرفت (۰،۰۰ >p) و میانگین قطر فیبرها در نمونه تیمار شده با پلاسمای ۱۸ کیلوولت قبل از مرحله قلیایی نسبت به نمونه شاهد افزایش یافت. این افزایش در قطر میتواند به دلیل متورم شدن الیاف باشد. تغییرات در نمونه تیمار شده تحت پلاسمای ۱۸ کیلوولت قبل از مرحله رنگبری شدیدتر بود به گونهای که فیبرها متورمتر شده و تا حدودی ترک خوردن و لایهای شدن در سطح برخی فیبرها در میکروالیاف سلولزی مشاهده شد.



**Fig 4** FE-SEM images of Control, A18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, A20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment, and WS: walnut shell.

شده که این می تواند به دلیل جدا شدن رشتهها و لایهها از سطح فیبر باشد و میانگین قطر فیبرها نیز کاهش قابل توجهی تا میزان ۱۸۷۰ ± ۱۸۴۰ میکرومتر نشان داد (جدول٤). در نمونههای تحت تیمار ۱۸ کیلوولت، کندهکاریهایی در لایههای سطحی آنها مشاهده می شود که به صورت پوسته پوسته شدن در ابتدا نمایان شده و با افزایش در ولتاژ و تعداد دفعات قرار گرفتن در معرض پلاسما، لایهها به دلیل شکست بیشتر در پیوندها تقریبا به طور کامل حذف می شوند. این ترک و لایهای شدن سبب کاهش میانگین قطر فیبرها به ۱۰/۱۰ ± ۰/۱۲ میکرومتر شد. مشاهده این تغییرات در نمونه تیمار شده قبل از رنگبری نسبت به نمونه تیمار شده قبل از تیمار قلیایی احتمالا به دلیل این است که در این نمونه ناخالصیها قبل از تیمار با پلاسما حذف شدهاند و در نتیجه گونههای واکنشگر پلاسما تاثیر مستقیم بیشتری بر روی فیبرهای سلولزی داشتهاند. بعد از اعمال دو مرحله تیمار پلاسمای ۱۸ کیلوولت در حین استخراج، میزان لایهای شدن و جدا شدن رشتهها از یکدیگر بیشتر شده و چنانچه در شکل ٤ مشخص است میزان ناهمواریها در سطح فیبر کمتر

Sample
WS
Control
A18
B18
AB18
A20
B20
AB20

Various letters in each column show significant differences among mean values (p<0.05).

A18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, A20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, and WS: walnut shell.

در نمونه تیمار شده تحت پلاسمای ۲۰ کیلوولت قبل از مرحله رنگبری، سوراخهایی در سطح فیبرها ایجاد شده و جدا شدن الیاف و شکست در پیوندها در این نمونه واضح میباشد. در نمونهای که دو مرحله تحت تیمار ۲۰ کیلوولت قرار گرفت، جدا شدن اتصالات و شکست در پیوندها سبب شکست کامل میکروفیبریلهای سلولزی به رشتههای نانوسلولزی تشکیل دهنده آنها شد. همانطور که در جدول ٤ مشاهده میشود، دو مرحله تيمار ۲۰ كيلوولت سبب ايجاد فيبرهايي با ميانگين قطر ۰/۰۱ ± ۸۰ نانومتر شد. نتایج نشان میدهد که افزایش ولتاژ از ۱۸ به ۲۰ کیلوولت تاثیر بسیار زیادی در ریزساختار سطح دارد و تغییر ولتاژ در یک محدوده خاص بسیار حساس میباشد. این نتایج، تایید کننده نتایج دفاریس و همکاران (۲۰۱۷) در بررسی اثر پلاسما بر فیبرهای لیف نارگیل بود [۳۸]. در مطالعه بوندلسکا و همکاران (۲۰۱٤) در تیمار فیبرهای باگاس نیشکر تحت تاثیر یلاسمای ماکروویو در مدت زمان ۲ دقیقه مشاهده شد که سطح نمونههای تیمار شده به علت اثرات گونههای فعال حاصل از پلاسما به میزان

قابل توجهی ترک خوردند و حفرههایی در سطح پدید آمد و با افزایش زمان تیمار به مدت زمان ۵ دقیقه، لایهای شدن و پاره شدن فیبرها مشاهده شد [۳۹].

### ٤-نتيجه گيرى

در این مطالعه به بررسی اثر پیش تیمار پلاسمای غیر حرارتی بر راندمان استخراج سلولز و خصوصیات سلولز استخراجی از پوست چوبی گردو پرداخته شد. بر اساس نتایج به دست آمده، پلاسمای سرد اتمسفری به عنوان فرآیندی دارای فاز گازی که به طور جزیی یونیزه شده، محیطی غنی از نظر شیمیایی ایجاد میکند که سبب تغییرات شیمیایی و فیزیکی در ساختار لیگنوسلولز میشود. نتایج نشان دادند که تیمار پلاسما قادر به شکست اتصالات و پیوندها در ساختارهای لیگنوسلولزی است و همین امر سبب تسهیل واکنشهای رنگ بری و لیگنین زدایی میشود و بنابراین توانایی افزایش خلوص سلولز را دارد. تغییر در شدت نوارهای مربوط به FTIR همراه با آنالیز ترکیب شیمیایی Nanocrystals Extracted From Rice Straw, Malaysian Journal of Microscopy, 15(1):146-154.

- Katakojwala, Mohan, S.V., 2020, [5] R, Microcrystalline cellulose production from Sustainable sugarcane bagasse: process development and life cycle assessment, Journal of Cleaner Production, 249:119342.
- [6] Ren, H., Shen, J., Pei, J., Wang, Z., Peng,Z., Fu, S., and zheng, Y., 2019, Characteristic microcrystalline cellulose extracted by combined acid and enzyme hydrolysis of sweet sorghum, Cellulose, 26(15):8367-8381.
- [7] Pérez, J., Munoz-Dorado, J., De la Rubia, T., Martinez, J., 2002, Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose, and lignin: an overview, International Microbiology, 5(2):53-63.
- [8] Nguyen, X.T., 2006, Process for preparing microcrystalline cellulose. US. Patent 7005514.
- [9] Junadi, N., Beg, M., Yunus, R.M., Ramli, R., Zianor Azrina, Z., Moshiul Alam, A., 2019,Characterization of microcrystalline cellulose isolated through the mechanochemical method, Indian Journal of Fibre & Textile Research (IJFTR),44(4):442-449.
- [10] Stupińska, H., Iller, E., Zimek, Z., Wawro, D., Ciechańska, D., Kopania, E., et al, 2007, An environment-friendly method to prepare microcrystalline cellulose, Fibres & Textiles in Eastern Europe, 15:167--72.
- [11] Bárdos, L., Baránková, H., 2010, Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications. Thin Solid Films, 518(23):6705-6713.
- [12] Pankaj, S., Wan, Z., Keener, K., 2018, Effects of cold plasma on food quality: A review, Foods, 7: 4.
- [13] Pankaj, S., Thomas, S., 2016, Cold plasma applications in food packaging, Cold Plasma in Food and Agriculture: Elsevier, 293-307.
- [14] Tendero, C., Tixier, C., Tristant, P., Desmaison, J., Leprince, P., 2006, Atmospheric pressure plasmas: A review, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 61(1):2-30.
- [15] Souza-Corrêa, J., Oliveira, C., Nascimento, V., Wolf, L., Gómez, E., Rocha, G., et al, 2014, Atmospheric pressure plasma pretreatment of sugarcane bagasse: the influence of biomass particle size in the ozonation process, Applied biochemistry, and biotechnology, 172(3):1663-1672.
- [16] Shaghaleh, H., Xu, X., Liu, H., Wang, S., Hamoud, Y.A., Dong, F., et al, 2019, The effect of atmospheric pressure plasma pretreatment with various gases on the structural characteristics and chemical composition of wheat straw and applications to enzymatic hydrolysis, Energy, 176:195-210.

سلولز نشان داد که استفاده از پلاسمای سرد در ترکیب با تيمارهای شيميايی قليايی و رنگ بری نه تنها به طور موثر ميزان ناخالصیهای همیسلولز و لیگنین را کاهش دادند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان داد که به دلیل بمبارانهای سطحی توسط گونههای واکنشگر حاصل از پلاسما و سازوکار سایش سطحی، در ولتاژ پایینتر (۱۸ کیلوولت) و تعداد دفعات کمتر اعمال تیمار پلاسما، تورم، خراش و ناهمواری در سطح فیبرها ایجاد شده و با افزایش ولتاژ به ۲۰ کیلوولت و افزایش تعداد دفعات اعمال تيمار يلاسما، ميزان خراش و ناهموارىها بيشتر شده و در نهایت منجر بهشکست بیشتر اتصالات و تجزیه رشتههای سلولزو کاهش راندمان استخراج شد. همچنین اعمال تيمار پلاسما باعث كاهش بلورينگي نمونهها شد. نتايج حاصل از این مطالعه نشان داد که افزایش ولتاژ از ۱۸ به ۲۰ کیلوولت تاثیر بسیار زیادی در ویژگیهای سلولز استخراجی دارد به طوری که با افزایش ولتاژ پلاسما به ۲۰ کیلوولت و اعمال آن در هر دو مرحله قبل از تیمار قلیایی و قبل از رنگبری، نانوالیاف سلولزی با قطر ۸۰ نانومتر به دست آمد. از آنجایی که برای تهیه نانوالیاف سلولزترکیبی از تیمارهای شیمیایی اسیدی همراه با سایر تیمارهای مکانیکی به کار برده می شود و در این مطالعه بدون استفاده از مواد شیمیایی اسیدی و تنها با اعمال تیمار پلاسمای غير حرارتي نانوالياف سلولزي به دست آمد، بنابراين مي توان گفت این فرآیند روشی موثر و دوست دار محیط زیست در تهیه نانو الياف سلولزي مي باشد.

### ٥- منابع

- [1] Trache, D., Hussin, M.H., Chuin, C.T.H., Sabar, S., Fazita, M.N., Taiwo, O.F., Hassan, T, and Haafiz, M.M, 2016, Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application—A review, International Journal of Biological Macromolecules, 93:789-804.
- [2] Merci, A., Urbano, A., Grossmann, M.V.E, Tischer, C.A., and Mali, S., 2015, Properties of microcrystalline cellulose extracted from soybean hulls by reactive extrusion, Food Research International, 73:38-43.
- [3] Okhamafe, A., Igboechi, A., Obaseki T, 1991, Celluloses extracted from groundnut shell and rice husk 1: preliminary physicochemical characterization, Pharm World J, 8(4):120-130.
- [4] Ting, S.S., 2019, Comparative Properties Analysis between Microcrystalline Cellulose and Cellulose

biodegradability, Biotechnology for biofuels, 8(1):1-11.

- [29] Vanneste, J., Ennaert, T., Vanhulsel, A., Sels, B., 2017, Unconventional pretreatment of lignocellulose with low - temperature plasma, ChemSusChem, 10(1):14-31.
- [30] Harini,K., Mohan, C.C., 2020, Isolation and characterization of micro and nanocrystalline cellulose fibers from the walnut shell, corncob, and sugarcane bagasse, International Journal of Biological Macromolecules, 163:1375-1383.
- [31] Trache, D., Donnot, A., Khimeche, K., Benelmir, R., Brosse, N., 2014, Physico-chemical properties and thermal stability of microcrystalline cellulose isolated from Alfa fibres. Cabohydrate Polymers, 104:223-30.
- [32] Kasiri, N., Fathi, M., 2018, Production of cellulose nanocrystals from pistachio shells and their application for stabilizing Pickering emulsions, International journal of biological macromolecules, 106:1023-1031.
- [33] Kian, L., Saba, N., Jawaid, M., Fouad, H., 2020, Characterization of microcrystalline cellulose extracted from olive fiber, International journal of biological macromolecules, 156:347-353.
- [34] Uzun, B., Yaman, E., 2015, Thermogravimetric pyrolysis of walnut shell an assessment of kinetic modeling. International Conference on Industrial Waste and Waste Water Treatment Valorization, held in Athens, Greece 21st–23rd May.
- [35] Kian, L.K., Saba, N., Jawaid, M., Fouad, H., 2020, Properties and characteristics of nanocrystalline cellulose isolated from olive fiber, Carbohydrate Polymers, 241: 116423
- [36] Abdullah, M., Nazir, M., Raza, M., Wahjoedi, B., Yussof, A., 2016, Autoclave and ultra-sonication treatments of oil palm empty fruit bunch fibers for cellulose extraction and its polypropylene composite properties, Journal of cleaner production, 126:686-697.
- [37] Kusano, Y., Madsen, B., Berglund, L., Oksman, K., 2019, Modification of cellulose nanofibre surfaces by He/NH 3 plasma at atmosphericpressure, Cellulose, 26(12):7185-7194.
- [38] de Farias, J.G.G., Cavalcante, R.C., Canabarro, B.R., Viana, H.M., Scholz, S., Simão, R.A., Surface lignin removal on coir fibers by plasma treatment for improved adhesion in thermoplastic starch composites, Cabohydrate Polymers, 165:429-436
- [39] Bundaleska, N., Tatarova, E., Dias, F., da Silva, M.L., Ferreira, C., Amorim, J., 2013, Air–water 'tornado'-type microwave plasmas applied for sugarcane biomass treatment, Journal of Physics D: Applied Physics, 47(5):055201.

- [17] Hemmati, F., Jafari, S.M., Kashaninejad, M., Motlagh, M.B., 2018, Synthesis and characterization of cellulose nanocrystals derived from walnut shell agricultural residues, International journal of biological macromolecules, 120:1216-1224.
- [18] Kian, L.K., Jawaid, M., Ariffin, H., Alothman, O.Y., 2017, Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from roselle fibers, International journal of biological macromolecules, 103:931-940.
- [19] Kumar, A., Negi, Y.S., Choudhary, V., Bhardwaj, N.K., 2014, Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste, Journal of Materials Physics and Chemistry, 2(1):1-8.
- [20] Macedo, M.J.P.d, 2018, Modification ofkapok fibers by cold plasma surface treatment for the production of composites of recycled polyethylene. Ph.D. Dissertation, Universidade Federal do Rio Grande do Note.
- [21] Moosavinejad, S.M., Madhoushi, M., Vakili, M., Rasouli, D., 2019, Evaluation of degradation in chemical compounds of wood in historical buildings using FT-IR and FT-Raman vibrational spectroscopy, Maderas Ciencia y tecnología, 21(3):381-92.
- [22] Bano, S., Negi, Y.S., 2017, Studies on cellulose nanocrystals isolated from groundnut shells, Carbohydrate polymers, 157:1041-1049.
- [23] Macedo, M.J., Silva, G.S., Feitor, M.C., Costa, T.H., Ito, E.N., Melo, J.D., 2020, Surface modification of kapok fibers by cold plasma surface treatment. Journal of Materials Research and Technology, 9: 2467-2476.
- [24] Shah, M.A., Khan, .M, Kumar, V., 2018, Biomass residue characterization for their potential application as biofuels, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 134(3):2137-2145.
- [25] Ciolacu, D., Ciolacu, F., Popa, V.I., 2011, Amorphous cellulose—structure and characterization, Cellulose chemistry and technology, 45(1):13-2.
- [26] Tucureanu, V., Matei, A., Avram, A.M., 2016, FTIR spectroscopy for carbon family study, Critical reviews in analytical chemistry, 46(6):502-520.
- [27] Debiagi, F., Faria-Tischer, P.C., Mali, S., 2020, Nanofibrillated cellulose obtained from soybean hull using simple and eco-friendly processes based on reactive extrusion, Cellulose, 27(4):1975-1988.
- [28] Gao, L., Li, D., Gao, F., Liu, Z., Hou, Y., Chen, S., et al, 2015, Hydroxyl radical-aided thermal pretreatment of algal biomass for enhanced

Homepage:www.fsct.modares.ir

Scientific Research

## Evaluation of physicochemical properties of extracted cellulose from the walnut shell using non-thermal plasma pretreatment

Sadat Anari, E.<sup>1</sup>, Soltanizadeh, N.<sup>2\*</sup>

1. M.Sc., Department of Food Science and Technology, College of Agriculture, Isfahan University of Technology,

Isfahan, Iran.

2. Associate Professor, Department of Food Science and Technology, College of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

The present study aims to extract cellulose fibers from the walnut shell using dielectric barrier discharge (DBD) plasma pretreatment and to evaluate its

properties. For this purpose, powdered walnut shells were exposed to 18 and

20 kV DBD plasma for 10 min in three stages. First, before sodium hydroxide alkaline treatment, next, before sodium chlorite bleaching treatment, and then, before both alkaline and bleaching treatments. The extraction efficiency, FTIR, XRD, thermal properties, FESEMand diameters of the cellulose fiber

were evaluated. Based on the results, the extraction efficiency was

significantly affected by applied voltage (p < 0.05) and due to plasma destruction of glycosidic, the efficiency was reduced. The removal of peaks

related to impurities from the walnut shell and the purity of all extracted

cellulose was confirmed with FTIR. The results showed that applying DBD

plasma during cellulose extraction did not affect its crystal structure, but the

reduction of crystallization index was observed. Furthermore, the effect of plasma on the thermal-gravimetry of the samples was observed at temperatures below 100 ° C, and after the onset temperature of degradation, the behavior of the treated and untreated fibers until the final thermal

decomposition was not significantly different. The microstructure of plasmatreated samples showed an increase in cellulose fiber's roughness and swelling, followed by the transformation of microfibrils to nanofibrils with a diameter of 80 nm at the higher voltage. In general, the results showed that applying 20 kV DBD plasma in both stages before the alkaline and

delignification process is a more suitable treatment for extracting cellulose

and producing cellulose nanofibers.

#### ABSTRACT

#### ARTICLE INFO

#### **Article History:**

Received 2022/06/29 Accepted 2023/03/15

#### **Keywords:**

DBD plasma, Cellulose, Walnut shell, Structural properties.

DOI: 10.22034/FSCT.20.134.17 DOR: 20.1001.1.20088787.1402.20.134.2.6

\*Corresponding Author E-Mail: soltanizadeh@iut.ac.ir



ABSTRACT